

REMOCION DE CADMIO (II) DE SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE CARBON ACTIVADO PREPARADO A PARTIR DE CAÑA

M.C. Basso, E.G. Cerrella, A.L. Cukierman

Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía - PINMATE-
Departamento de Industrias. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
Intendente Guiraldes 2620. Ciudad Universitaria. (1428) Buenos Aires, Argentina.
Teléfono: 54-11-45763383. Fax: 54-11-45763366. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN

Se estudió la factibilidad de remover iones cadmio de soluciones acuosas diluidas mediante carbón activado obtenido por activación química con ácido fosfórico de una especie de caña de fácil crecimiento. Se determinaron las características químicas y de superficie del carbón activado resultante y se examinó su efectividad en la remoción de iones Cd (II). Las características estructurales y su performance en la adsorción de iones Cd (II) resultaron superiores a las determinadas para un carbón comercial empleado con fines comparativos. El carbón activado preparado a partir de caña exhibió un área específica de 1100 m²/g y un volumen total de poros de 1cm³/g, alcanzando una efectividad en la remoción de Cd (II) del 95 %. Estos resultados indican que el mismo puede ser eficientemente utilizado para reducir el nivel de Cd (II) del agua cuando éste excede los límites sanitarios admisibles.

Palabras clave: carbón activado; adsorbentes; metales pesados; cadmio; remediación

INTRODUCCION

La producción de carbones activados y su empleo en problemas vinculados con la protección y el saneamiento ambiental se han visto notablemente incrementados en las últimas décadas. Los carbones activados presentan una considerable capacidad de adsorción de diversos compuestos, tanto en fase gaseosa como líquida, principalmente gracias a su estructura porosa altamente desarrollada que les confiere una gran superficie específica. Estos adsorbentes han demostrado resultar de utilidad en el tratamiento de efluentes en procesos industriales, y han sido propuestos por la EPA (Agencia de Protección Ambiental) para alcanzar niveles sanitarios admisibles de distintos contaminantes presentes en el agua. En particular, es interesante su aplicación en la remoción de iones metálicos pesados (Pb (II), Hg (II), Cd (II)), los cuales presentan efectos nocivos para los ecosistemas cuando su concentración excede los límites señalados por los entes reguladores. Entre estos metales, el cadmio se caracteriza por causar afecciones agudas y crónicas, tales como daños renales, debilitamiento de la estructura ósea e hipertensión (Periasamy y Namasivayam, 1994 ; Cuper, 1999).

Los carbones activados pueden obtenerse a partir de diversos precursores carbonosos, aunque usualmente se utilizan maderas, carbón mineral o cáscaras de coco. La creciente demanda de estos adsorbentes ha suscitado la búsqueda de nuevas fuentes de materias primas, de disponibilidad segura y bajo costo, centrándose la atención especialmente en los materiales biomásicos (lignocelulósicos) por su carácter renovable. En este sentido, varios residuos agroindustriales, tales como cáscaras de nueces, carozos de frutas, bagazo de caña de azúcar, aserrín y cortezas de algunas especies de crecimiento rápido, han sido recientemente investigados como posibles precursores mediante diferentes métodos de activación (Heshel y Klose, 1995; Barthón, 1998; Razvigorova et al., 1998; Blanco Castro et al., 2000).

En este contexto, el presente trabajo explora la factibilidad de remover iones cadmio de soluciones acuosas diluidas mediante carbón activado obtenido a partir de una especie de caña de fácil crecimiento y rápida reproducción. Con este propósito, se prepara carbón activado mediante el proceso de activación química con ácido fosfórico, se determinan algunas características químicas y las propiedades de superficie del carbón activado obtenido, y se examina su efectividad específica en la remoción de iones Cd (II). Las características y performance del carbón activado preparado se comparan con las de una muestra de carbón comercial obtenido por un método similar.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la preparación del carbón activado (CA) se utilizó, como materia prima, una especie de caña (Giant Reed) de fácil crecimiento y propagación en terrenos húmedos, de una zona agrícola de la provincia de Buenos Aires. El material, libre de hojas y penachos, fue secado al aire, molido y tamizado hasta obtener una granulometría adecuada. La caracterización

química del precursor se llevó a cabo mediante los análisis próximo, según normas ASTM, y elemental, usando un instrumento Carlo Erba EA 1108.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de los análisis próximo y elemental obtenidos para muestras de la caña empleada como precursor. Esta caña contiene un elevado porcentaje de material volátil, mientras que el contenido de cenizas es bajo. En particular, esta última característica resulta conveniente para el empleo de este material como precursor para la preparación de carbones activados.

<u>Análisis próximo</u>	(% en peso, base seca)
Material volátil	71.30
Cenizas	4.56
Carbono fijo*	66.74

<u>Análisis elemental</u>	(% en peso, base seca y libre de cenizas)
C	49.33
H	5.99
N	0.30
O*	44.38

Tabla 1 Caracterización química de la caña empleada como precursor.
*Estimado por diferencia.

La preparación del CA se llevó a cabo mediante el método de activación química; éste consistió en impregnar el precursor con una solución acuosa de ácido fosfórico y carbonizarlo a 500°C durante 30 minutos, siguiendo un procedimiento similar al descrito por Blanco Castro et al. (2000). El rendimiento obtenido fue de alrededor del 40 %.

Se seleccionó un carbón comercial (CC) fabricado por activación química de madera con ácido fosfórico con fines comparativos.

La densidad aparente, el pH y el contenido de cenizas de ambos carbones (CA y CC) se determinaron siguiendo procedimientos estandarizados y publicados (Ahmedna et al., 1997). Las estructuras porosas del carbón activado obtenido y de la muestra comercial se caracterizaron por su superficie específica y el volumen poroso. La evaluación de los mismos se llevó a cabo a partir de la determinación de las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K en un sortómetro Micromeritics. Este opera en base al método volumétrico, determinándose el volumen de gas adsorbido a la temperatura del nitrógeno líquido en función de la presión de equilibrio (p). Las muestras fueron previamente desgasadas durante toda la noche.

Se examinó comparativamente la capacidad de adsorción de cadmio de las muestras de carbón preparado y comercial utilizando soluciones acuosas modelo de Cd(II) de 20 ppm, puestas en contacto con diferentes masas de adsorbente y agitadas a temperatura constante por un período prolongado (12 hs) a fin de asegurar condiciones de equilibrio. El cambio en la concentración de Cd (II) de las soluciones debido a la adsorción se determinó por medio de un electrodo de ión selectivo. Para la determinación de las isothermas de adsorción de Cd se procedió de manera similar, fijando la masa de carbón para concentraciones iniciales variables del ión.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1 se ilustran las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K obtenidas para el carbón activado preparado y el comercial. Estas muestran los volúmenes de N₂ adsorbidos (V_{ads}) en función de la presión relativa, p/p_o, siendo p_o la presión de saturación. Los volúmenes de N₂ adsorbidos son considerablemente mayores para el carbón activado preparado a partir de la caña que para la muestra comercial, en todo el rango de presiones relativas. La forma de las isothermas presenta características entre las de tipo I y II de acuerdo a la clasificación de IUPAC, indicando la presencia de microporos (hasta 2 nm) y mesoporos (de 2 a 50 nm) en las estructuras que conforman los mismos (Patrick, 1995).

Para evaluar el área específica (S_{BET}), se aplicó el modelo de BET a las isothermas de N₂ obtenidas. La ecuación de BET está dada por:

$$(p/p_o) / [V_{ads} (1 - p/p_o)] = 1 / (V_m c) + (c-1) (p/p_o) / (V_m c) \quad (1)$$

donde V_m es el volumen correspondiente a una monocapa y c, un parámetro que tiene en cuenta las interacciones adsorbato-adsorbente. Esta ecuación describe satisfactoriamente los datos experimentales determinados para las muestras hasta

presiones relativas de 0.35, rango para el cual el modelo de BET es válido. Se estimaron los parámetros c y V_m mediante análisis de regresión, y las áreas específicas se evaluaron de acuerdo a:

$$S_{BET} = a_m V_m N_A / v_M \quad (2)$$

siendo a_m , el área ocupada por una molécula de N_2 ($16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$), N_A , el número de Avogadro y v_M , el volumen molar del adsorbato ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

El volumen total de poros (V_t) se calculó a partir del volumen adsorbido a la máxima presión relativa. El radio medio de poro (r_m) se calculó a partir de $2V_t/S_{BET}$. La estimación del volumen de microporos (V_{micro}) se realizó aplicando la ecuación de Dubinin- Radushkevitch (Gregg and Sing, 1982). El volumen de mesoporos (V_{meso}) se obtuvo por diferencia.

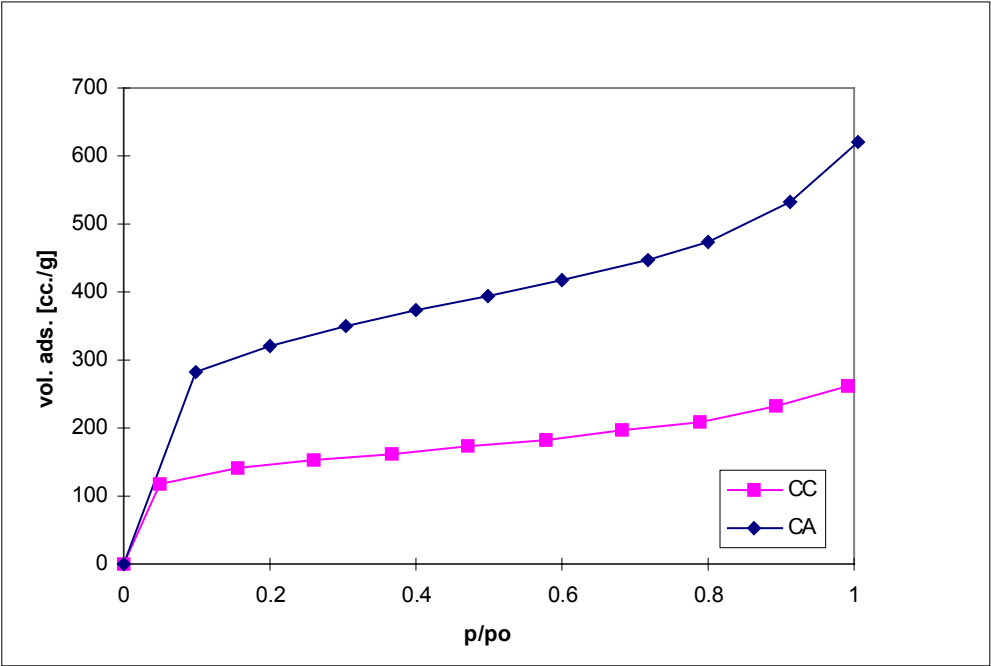


Figura 1. *Isotermas de adsorción de N₂ (77 K) sobre las muestras de carbón activado preparado (CA) y comercial (CC).*

En la Tabla 2 se presentan las características físico-químicas determinadas para los carbones activados preparados y comercial. Puede notarse que ambos carbones presentan valores similares de densidad y pH. Las pequeñas diferencias en el contenido de cenizas responden, probablemente, a una diferente composición de los minerales inherentes a cada precursor. Por otra parte, los datos revelan diferencias pronunciadas en las características superficiales de los carbones. CA presenta valores de área específica y de V_t mucho más altos que CC, evidenciando una estructura porosa más desarrollada.

parámetro	CA	CC
Densidad aparente (g/cm ³)	0.23	0.26
pH	5.7	7.0
Cenizas	10.80	12.35
S_{BET} (m ² /g)	1127	493
V_t (cm ³ /g)	0.96	0.40
r_m (nm)	1.7	1.6
V_{micro} (cm ³ /g)	0.59	0.25
V_{meso} (cm ³ /g)	0.37	0.15

Tabla 2 Características de los carbones activados preparado y comercial.

La Figura 2 ilustra comparativamente las curvas de dosaje obtenidas para las muestras de carbón activado preparado y comercial. Estas presentan el porcentaje de adsorción de Cd en función de la dosis de adsorbente empleada. En las condiciones ensayadas, la remoción máxima de Cd se alcanza con un mínimo de 0.25 g de adsorbente/100 ml de solución para ambos carbonos. Como puede apreciarse, el carbón preparado (CA) presenta una mayor capacidad de adsorción, exhibiendo valores de remoción del orden del 95 %, mientras que el carbón activado comercial (CC) no supera el 85 % .

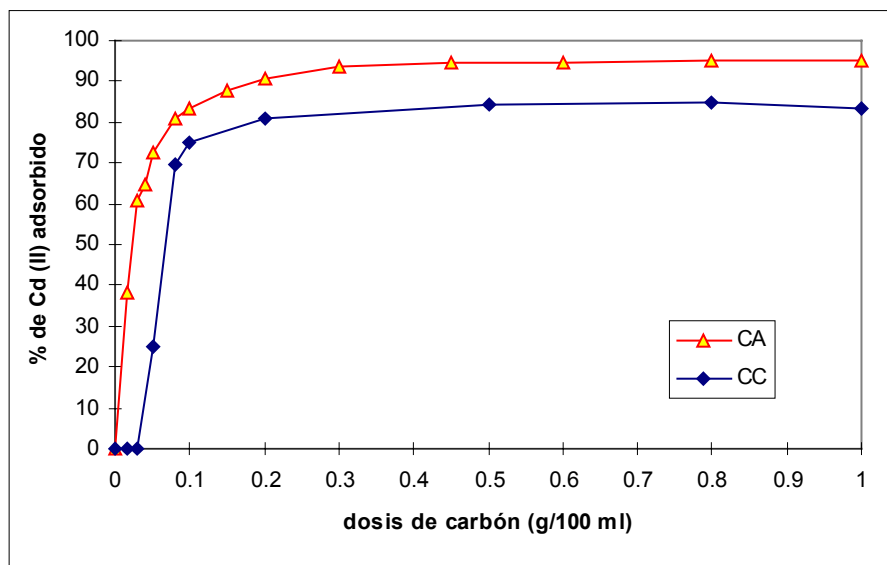


Figura 2. Efecto del dosaje del carbón preparado (CA) y del carbón comercial (CC) sobre la adsorción de Cd(II). Condiciones: concentración inicial = 20 ppm ; pH = 5.7.

En la Figura 3 se muestra la isoterma de adsorción de Cd (II) sobre el carbón activado preparado a partir de la caña. En ésta se representa la cantidad de Cd (II) adsorbida por unidad de masa de adsorbente (Q_e) en función de la concentración de iones Cd (C_e), determinada experimentalmente en condiciones de equilibrio.

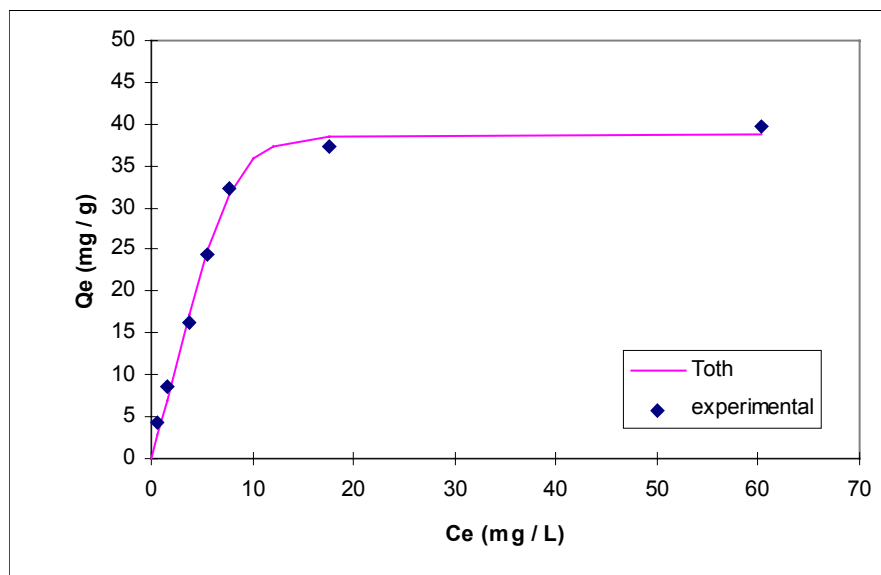


Figura 3. Isoterma de adsorción de Cd. (II) sobre el carbón activado preparado (concentración inicial= 5 a 100 ppm; dosis de carbón= 0.1 g/100 ml; pH= 5.7). Ajuste de la isoterma modelo de Toth a los datos experimentales.

A fin de describir los datos experimentales, se aplicó la isoterma modelo de Freundlich; la misma está dada por la siguiente ecuación:

$$\log Q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (3)$$

donde K_f y n son constantes que representan la capacidad e intensidad de la adsorción, respectivamente (Periasamy y Namasivayam, 1994).

Como puede apreciarse en la Figura 4, la isoterma de Freundlich representa adecuadamente los resultados obtenidos para concentraciones inferiores a la de saturación.

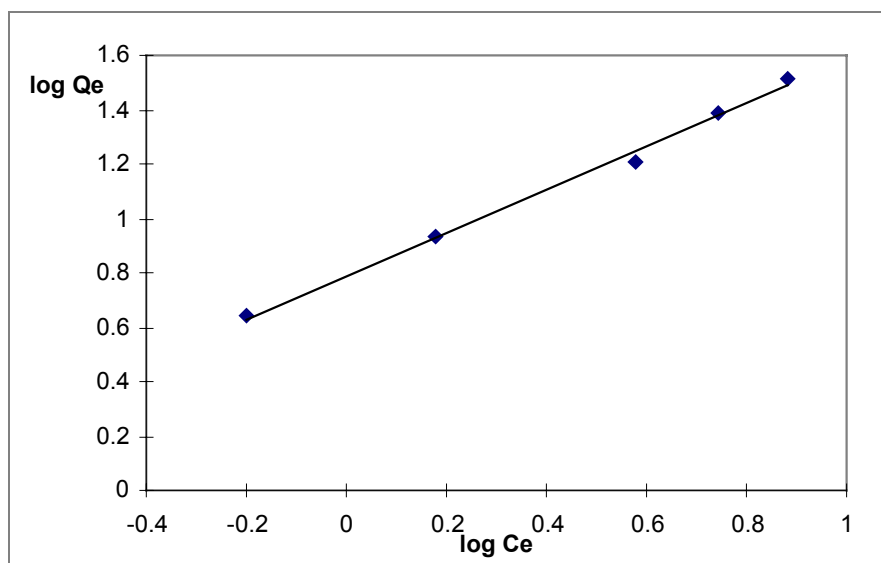


Figura 4. Diagrama de Freundlich para la adsorción de Cd (II) sobre el carbón activado preparado.

Se aplicó la isoterma modelo propuesta por Toth a fin de representar los resultados obtenidos en todo el rango de concentraciones:

$$Q_e = (Q_0 a C_e) / (1 + a C_e^b)^{1/b} \quad (4)$$

donde Q_0 y a son las constantes asociadas a la capacidad y energía de adsorción, respectivamente, y b es un parámetro de ajuste (Khan et al., 1997). En la Figura 3 se muestra el ajuste del modelo de Toth a los resultados experimentales. Este permite describir los datos experimentales satisfactoriamente en todo el rango de concentraciones de equilibrio alcanzadas.

CONCLUSIONES

Las características estructurales del carbón activado preparado a partir de una especie de caña de rápido crecimiento mediante el proceso de activación química con ácido fosfórico, y su performance en la adsorción de iones Cd (II) de soluciones acuosas diluidas, resultaron superiores a las determinadas para un carbón comercial empleado con fines comparativos. El carbón activado preparado presenta un área específica de 1100 m²/g y volumen total de poros de 1cm³/g, alcanzando una efectividad en la remoción de Cd (II) del 95 %. El modelo de Toth representa satisfactoriamente la isoterma de adsorción de iones cadmio sobre el carbón de caña. Los resultados obtenidos indican que estos carbones son altamente eficientes para la remoción de cadmio de soluciones acuosas diluidas, sugiriendo la posibilidad de su utilización en emprendimientos tendientes al saneamiento y conservación del medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico de la Universidad de Buenos Aires, CONICET y la ANPCyT.

NOMENCLATURA

a : energía de adsorción en el modelo de Toth

a_m : área ocupada por una molécula de N₂

b : parámetro de ajuste en el modelo de Toth

c : parámetro característico en el modelo de BET

Ce: concentración de iones Cd (II) en condiciones de equilibrio (mg/l)

K_F : capacidad de adsorción, modelo de Freundlich
 n : intensidad de la adsorción, modelo de Freundlich
 N_A : número de Avogadro
 p : presión de equilibrio (Pa)
 p_o : presión de saturación (Pa)
 Q_e : cantidad de Cd (II) adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg/g)
 Q_o : capacidad de adsorción en el modelo de Toth
 r_m : radio medio de poro (nm)
 S_{BET} : superficie específica (m²/g)
 V_{ads} : volumen de N₂ adsorbido (cm³/g)
 V_m : volumen de monocapa en el modelo de BET
 v_M : volumen molar de adsorbato (STP)
 V_{meso} : volumen de mesoporos (cm³/g)
 V_{micro} : volumen de microporos (cm³/g)
 V_t : volumen total de poros (cm³/g)

REFERENCIAS

- Ahmedna M., Johns M. M., Clarke S. J., Marshall W. E., Rao R. M. (1997). Potential of agricultural by - product - based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. *J. Sci Food Agric* 1997, **75**, 117 - 124.
- Bahrton, A. (1998). Preparation of activated carbons from a fast growing tree species, Master of Science Thesis, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia.
- Blanco Castro J., Bonelli P.R., Cerrella G.E., Cukierman A.L (2000). Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* En prensa.
- Cuper O. (1999). Contaminación de efluentes y residuos líquidos y sólidos con metales pesados. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental* **45**.
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W. (1982). Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press Inc., London
- Heschel W., Klose E. (1995). On suitability of agricultural -by- products for the manufacture of granular activated carbon. *Fuel* **74**, 1786.
- Khan A., Ataullah R., Al - Haddad A. (1997). Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science* **194**, 154 - 165.
- Patrick J. (1995). Porosity in Carbons. John Wiley en Sons, Inc. London.
- Periasamy K., Namasivayam C. (1994). Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low - cost adsorbent : adsorption rates and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 317 - 320.
- Razvigorova, Budinova T., Petrov N., Minkova V. (1998). Purification of water by activated carbons from apricot stones, lignites and anthracite. *Wat. Res.* **32**, 7, 2135 - 2139.

ABSTRACT

The feasibility to remove cadmium ions from dilute aqueous solutions was examined using activated carbon prepared by phosphoric acid activation from an easily growing cane species. Chemical features, surface properties and the effectiveness of the resulting carbon for removal of Cd (II) ions were determined. Structural features and the adsorption ability of the cane-derived carbon for Cd (II) ions uptake were superior than those found for a commercial sample employed for comparison purposes. The cane-carbon exhibited values of specific surface area and total pore volume of 1100 m²/g and 1 cm³/g, respectively. An effectiveness for Cd (II) adsorption of 95% was attained. Present results indicate that the cane-derived carbon can be efficiently used to reduce Cd (II) ions content from water when it exceeds admissible sanitary standards.